



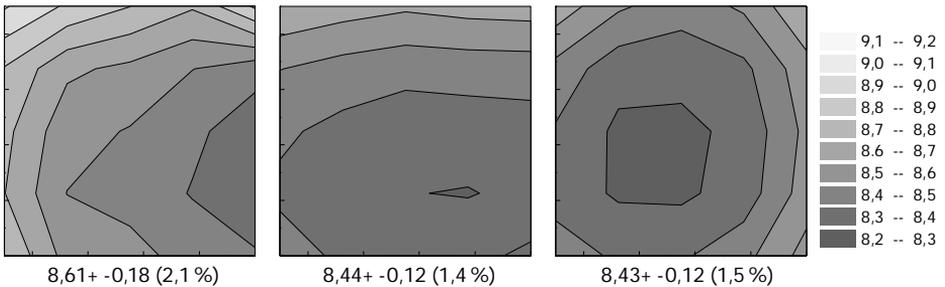
# Einsatz von Sputter-Zinkoxid als Fensterschicht in CIGSSe-Dünnschichtsolarmodulen

S. Visbeck,  
O. Hernández,  
W. Stetter, V. Probst  
und F. Karg  
Shell Solar GmbH,  
Otto-Hahn-Ring 6,  
81739 München  
sven.visbeck@web.de

Die Ansprüche an die optisch transparente, elektrisch leitfähige Fensterschicht in Heterokontakt-Dünnschicht-solarmodulen auf Cu(In,Ga)SSe-Basis sind: i) Die Schichten sollen gute, stabile elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz im spektral relevanten Bereich aufweisen; ii) Der Abscheidprozess der Fensterschicht darf nicht zur Schädigung (z. B. durch hohe Temperaturen oder Plasmaeinflüsse) der darunterliegenden Absorberschicht führen. Gesputterte, mit Aluminium dotierte Zinkoxidschichten zeichnen sich hier als hoffnungsvoller Kandidat für eine zukünftige Modulserienproduktion bei Shell Solar ab. Zur Zeit werden in der Pilotierung in München RF-gesputterte i-ZnO und DC-gesputterte n-ZnO:Al-Schichten auf einer Substratgröße bis 30x90 cm<sup>2</sup> von keramischen Targets abgeschieden.

## 1. Eigenschaften und Herstellung der Zinkoxidschichten bei Shell Solar München

Die Abscheidung der intrinsischen und aluminiumdotierten Zinkoxidschichten erfolgt in einer vertikalen Inline-Sputteranlage. Diese Maschine ist zur Aufnahme von maximal sechs Substraten von 30 x 30 cm<sup>2</sup> bzw. zwei Substraten von 30 x 90 cm<sup>2</sup> geeignet. Die Beschichtung erfolgt nicht-reaktiv von keramischen Targets in reiner Argonatmosphäre, im Falle des intrinsischen Zinkoxids (i-ZnO) mittels RF- und im Falle des Al-dotierten Zinkoxids (n-ZnO:Al) mittels DC-Plasma. Die Substrattemperatur kann über Strahlungsheizer



zwischen Raumtemperatur und 300 °C eingestellt werden. Die dynamischen Raten liegen beim i-ZnO bis 5nm\*m/min, beim DC-Prozess aktuell bei ca. 70nm\*m/min.

## 1.a Homogenität der ZnO-Schichten über 30 x 90 cm<sup>2</sup>

Die bei Shell Solar abgeschiedenen Zinkoxidschichten weisen eine ausgezeichnete Homogenität über die gesamte Substratfläche auf. So beträgt die mittlere Schichtdicke beim i-ZnO-Prozess 76,1 ± 3,6nm, bei einer Messgenauigkeit des a-Step Messgeräts von ± 5nm. Die Widerstandshomogenität der n-ZnO:Al-Schichten ist exzellent (s. Abb. 1.1). Der mittlere Widerstand über den gesamten nutzbaren Bereich von 30x90 cm<sup>2</sup> beträgt 8,50 ± 0,16 Ω/sq. Dies entspricht einer mittleren Abweichung von 1.9 %. Die mittlere Dicke dieser Schichten beträgt 763 ± 4,5nm, d.h. 0,6 %.

## 1.b Optische Eigenschaften der n-ZnO:Al-Schichten

Abb. 1.2 zeigt das Reflexions- und Transmissionsspektrum einer 760 nm dicken n-ZnO:Al-Schicht, abgeschieden auf einem Standard-Glassubstrat. Deutlich zu sehen sind die Interferenzschwankungen in den Spektren.

Abbildung 1.1  
Widerstandsverteilung einer gesputterten n-ZnO:Al-Schicht über dreimal 30x30 cm<sup>2</sup>. Der mittlere Widerstand beträgt 8,50 ± 0,16 Ω/sq. Dies entspricht einer mittleren Abweichung von 1.9 %. Unter den drei Einzelsubstraten ist ergänzend der mittlere Widerstand der Scheiben angegeben.

Abbildung 1.2  
Reflexions- und  
Transmissionsspektrum  
einer 760nm-dicken  
n-ZnO:Al-Schicht,  
abgeschieden auf einem  
Standard-Glassubstrat.

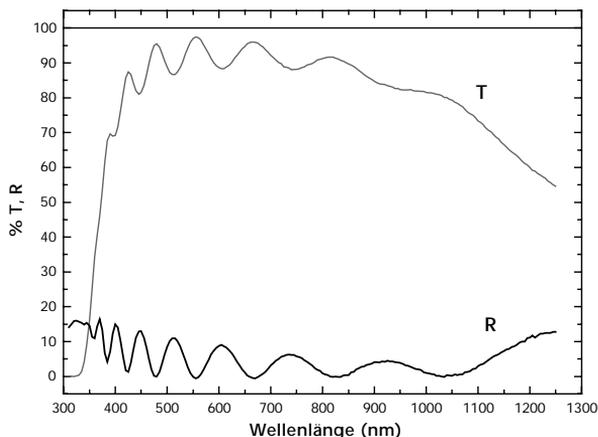
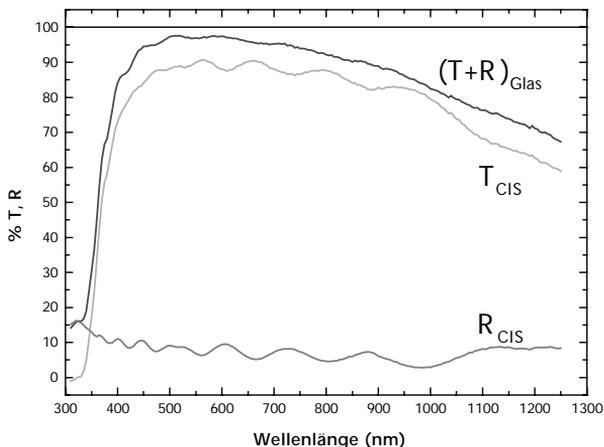


Abbildung 1.3  
Inverses Absorptions-  
spektrum  $1-\alpha$  einer  
760nm-dicken n-ZnO:Al-  
Schicht, abgeschieden  
auf Glas (mit „(T+R)  
Glas“ bezeichnet), ge-  
messenes Reflexions-  
spektrum einer 760nm-  
dicken n-ZnO:Al-Schicht  
auf einem CIGS-  
Solarzellenabsorber  
( $R_{CIS}$ ), sowie das aus die-  
sen Spektren errechnete  
effektive Transmissions-  
spektrum ( $T_{CIS}$ )  
der n-ZnO:Al-Schicht  
auf dem Absorber.



Aus den in *Abb. 1.2* gezeigten Spektren wurde nun die inverse Absorption  $1-\alpha = T+R$  der Schicht errechnet und sodann über die Subtraktion eines gemessenen Reflexionspektrums einer identischen n-ZnO-Schicht auf einem CIGS-Solarzellenabsorber das effektive Transmissionspektrum der Fensterschicht bestimmt. *Abb. 1.3* zeigt die entsprechenden Graphen.

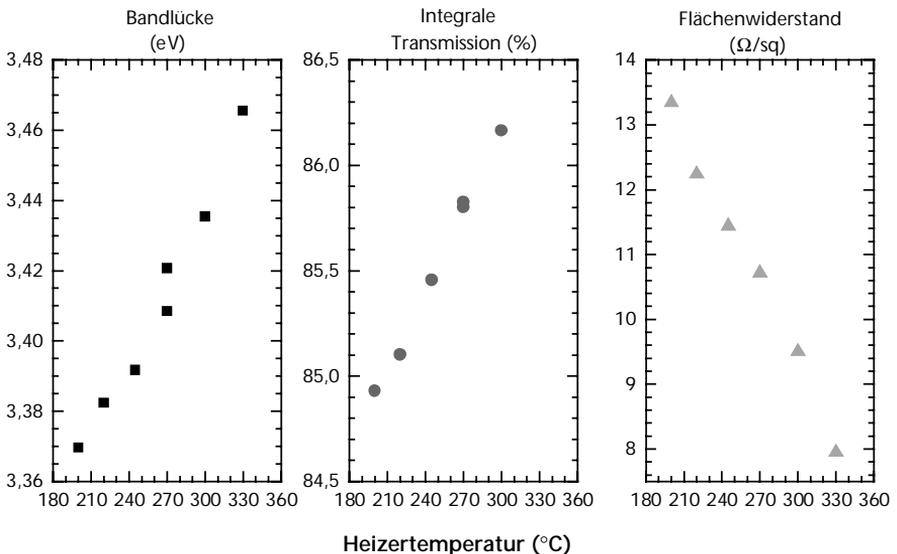
Faltet man die Transmissionsspektren in *Abb. 1.2* und *1.3* mit dem Sonnenspektrum AM 1.5 und integriert über den für die Solarzelle relevanten Bereich von 310 bis 1250 nm Wellenlänge, so erhält man einen Wert von 84 % für die Schicht auf Glas und 81,5 % für die Schicht auf dem CIGS-Absorber. Diese Werte sind sicher noch durch Optimieren der Substrattemperatur und der Schichtdicke verbesserbar.

### 1.c Änderung der Schichteigenschaften mit der Substrattemperatur

Die Substrattemperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der gesputterten n-ZnO:Al-Schichten, wie in *Abb. 1.4* zu sehen ist.

Sowohl die optische Transmission als auch der elektrische Widerstand verbessert sich mit zunehmender Substrattemperatur. Gleichzeitig ist ein Aufweiten der Bandlücke durch

*Abbildung 1.4*  
Einfluss der Substrat- bzw. Heizertemperatur auf die optischen und elektrischen Eigenschaften gesputterter n-ZnO:Al-Schichten.







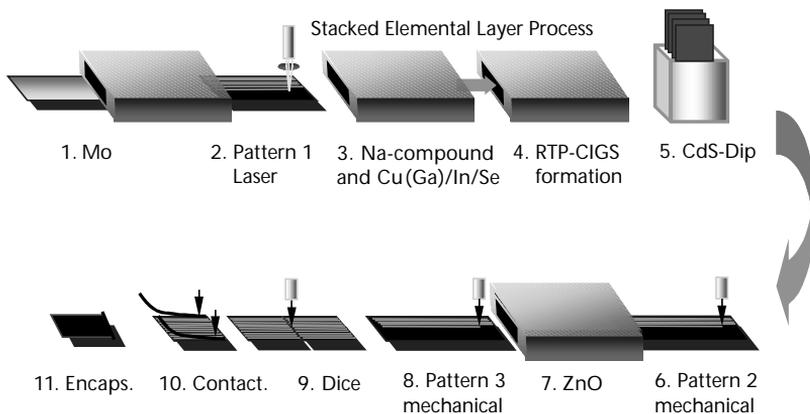


den Burstein-Moss-Effekt zu beobachten. Dies deutet zusammen mit dem verringertem Flächenwiderstand auf eine verstärkte Aktivierung der Dotierzentren mit steigender Temperatur hin. Die verbesserte optische Transmission kann auf eine bessere Kristallqualität bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden. Diese sollte auch zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und damit zum niedrigeren Flächenwiderstand beitragen.

## 2. CIGSse-Solarmodulherstellung bei Shell Solar in München

In den vergangenen Jahren wurde in unserer Abteilung eine Variante des sog. „Stacked-Elemental-Layer“-Prozesses für die CIGS-Absorberherstellung entwickelt: Die Precursoren werden bei Raumtemperatur mittels DC-Sputtern (CIG) bzw. Verdampfen (Se) auf die Molybdän-Rückelektrode abgeschieden und anschließend in einem Schnelltemperprozess (RTP, rapid thermal annealing) in Schwefelatmosphäre zum Halbleiter prozessiert. *Abb. 2.1* zeigt den schematischen Produktionsablauf mit allen Beschichtungs- und Strukturierungsprozessen für monolithisch-serienverschaltete CIGS-Solarmodule.

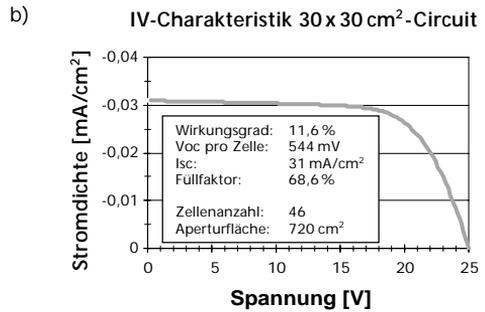
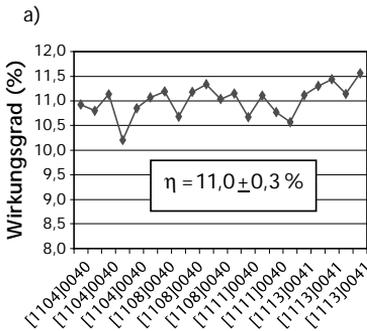
*Abbildung 2.1*  
Schematischer Produktionsablauf für monolithisch-serienverschaltete CIGS-Solarmodule bei Shell Solar in München.











Eine detailliertere Beschreibung des Prozesses ist in der Literatur dargestellt [1-3].

Der aktuelle Stand der Pilotfertigung zeigt einen mittleren Wirkungsgrad von  $11 \pm 0,3 \%$  für unverkapselte,  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  große Module, wie in *Abb. 2.2 a)* gezeigt. *Abb. 2.2 b)* zeigt die Kennlinie unseres aktuellen Rekordmoduls von  $11,6 \%$  Wirkungsgrad,  $544 \text{ mV}$  Leerlaufspannung, einem Kurzschlussstrom von  $31 \text{ mA/cm}^2$  und einem Füllfaktor von  $68,6 \%$ .

*Abbildung 2.2 a)*  
 Wirkungsgrade der jüngsten unverkapselten Module aus der Pilotfertigung bei Shell Solar in München.  
 Der Mittelwert beträgt  $11 \pm 0,3 \%$ .

*Abbildung 2.2 b)*  
 Kennlinie des aktuellen Rekordmoduls.

## Literatur:

- [1] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, F. Karg, Thin Sol. Films 387 (2001) 262-267
- [2] V. Probst, W. Stetter, J. Palm, S. Zweigart, M. Wendl, H. Vogt, K.-D. Ufert, H. Calwer, B. Freienstein and F. H. Karg; 17th EC-PVSEC Munich 2002
- [3] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Tölle, T.P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein and F. Karg, Proc. E-MRS, Straßburg, 2002